

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ «ГЕНЕРАЦИЙ» ЧАРОИТА

Канева Е.В.^{1,2}, Радомская Т.А.^{1,2}, Шендрик Р.Ю.¹, Чубаров В.М.^{1,2}, Амосова А.А.¹, Митичкин М.А.¹,
Соболева Е.А.², Левицкий И.В.¹

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, kev604@mail.ru

²Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск

Чароит, $(K, Sr, Ba, Mn)_{15-16}(Ca, Na)_{32}[Si_{70}(O, OH_{180})(OH, F)_4 \cdot nH_2O]$, является уникальным высокоценным ювелирно-поделочным камнем, встречающимся только в щелочных породах Мурунского массива (Якутия, Россия). Минерал был впервые описан в 1978 г. [Рогова и др., 1978], а структура чароита решена лишь в 2009 г с помощью методов автоматической электронной дифракционной томографии (ADT) и прецессионной электронной дифракции (PED) [Rozhdestvenskaya et al., 2010], при этом были идентифицированы два политипа с различными параметрами элементарной ячейки (моноклинный «чароит-96» [Rozhdestvenskaya et al., 2010] и моноклинный, но с псевдоромбической ячейкой, «чароит-90» [Rozhdestvenskaya et al., 2011]), а также другие частично упорядоченные и неупорядоченные политипы («чароит-2а» и «чароит-d» [Rozhdestvenskaya et al., 2011]), встречающиеся крайне редко. Кристаллическая структура чароита включает в себя три различных типа кремнекислородных цепочек, присоединенных к ленте Са- и Na-октаэдров, простирающейся вдоль направления [001]. Образовавшиеся в структуре полости занимают (K, Sr, Ba, Mn)-катионы и молекулы воды.

Объект исследования. Объектом настоящего исследования является коллекционный полированный с одной стороны образец, размером 6.5×4×1 см, сложенный двумя «генерациями» чароита (рис. 1). Первая наиболее ранняя «генерация» (1а, 1б, 1в и 1г на рис. 1) занимает ~75 об. % образца и представляет собой, так называемый «блоковый» чароит по [Воробьев, 2008]. Агрегат сложен плотно сросшимися и удлинёнными в одном направлении (параллельношестоватыми) тончайшими вытянутыми волокнами чароита. Длина отдельных «монокристаллов» достигает 3–4 см при ширине 1–2 мкм. При попадании света под разными углами «блоковый» чароит меняет свою окраску от светло-сиреневого с характерным шелковистым блеском до тёмно-фиолетового. В образце отмечается 4 «блока», внутри которых волокна чароита ориентированы одинаково относительно друг друга, но под углом относительно волокон чароита в соседних «блоках». Ширина «блоков» варьируется от 0.5 до 2 см. Вторая «генерация» чароита (2 на рис. 1) занимает ~15 об. % образца и относится

авторами к «сланцевато-плойчатой» морфологической модификации по [Воробьев, 2008]. Игольчато-волокнистые «монокристаллы» чароита плотно срастаются в многочисленные мелкие агрегаты, длиной до 0.5–1 см и шириной до 0.2 мм, придающие сланцевато-плойчатую текстуру данной «генерации». Цвет «сланцевато-плойчатых» агрегатов меняется от светло-сиреневого с шелковистым блеском до тёмно-фиолетового. Неполированная сторона образца затронута вторичными изменениями – чароит замещён апофиллитом; он также заполняет трещины на полированной стороне образца.

В связи с тем, что образец представляет декоративно-художественную и коммерческую ценность, проведение аналитических исследований образца было затруднено. Для изучения обеих «генераций» было отобрано минимально необходимое количество материала, последовательно использовавшееся для всех видов анализа.

Методы исследования. Данные порошковой рентгеновской дифракции были получены с использованием дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker), оснащённом сцинтилляционным детектором и зеркалом Göbel, источник излучения - CuKα. Приблизительно-количественный химический состав определялся на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker). Для определения ППП (потери при прокаливании) образцы были прокалены при 950 °С. Спектры поглощения в инфракрасной области измерялись с помощью Фурье-ИК спектрометра ФТ-801 (Симекс). Чароит смешивался с предварительно обезвоженным KBr и спрессовывался в таблетку массой 20 мг.

Результаты исследования и их обсуждение. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа порошковых образцов «блоковой» и «сланцевато-плойчатой» «генераций» чароита, соответственно, получены следующие содержания компонентов (мас. %): SiO₂ 59.21 и 58.68; Al₂O₃ 0.21 и 0.11; Na₂O 1.98 и 1.80; K₂O 7.51 и 7.66; CaO 21.08 и 21.61; MnO 0.19 и 0.20; BaO 2.03 и 1.96; Sr 0.81 и 0.79; Zr 0.01 и 0.01. Сумма компонентов является несколько заниженной по сравнению, например, с данными [Marchuk et al., 2016] (~93 мас % vs 95-96 мас %), однако согласуются с данными [Rozhdestvenskaya et al., 2010]

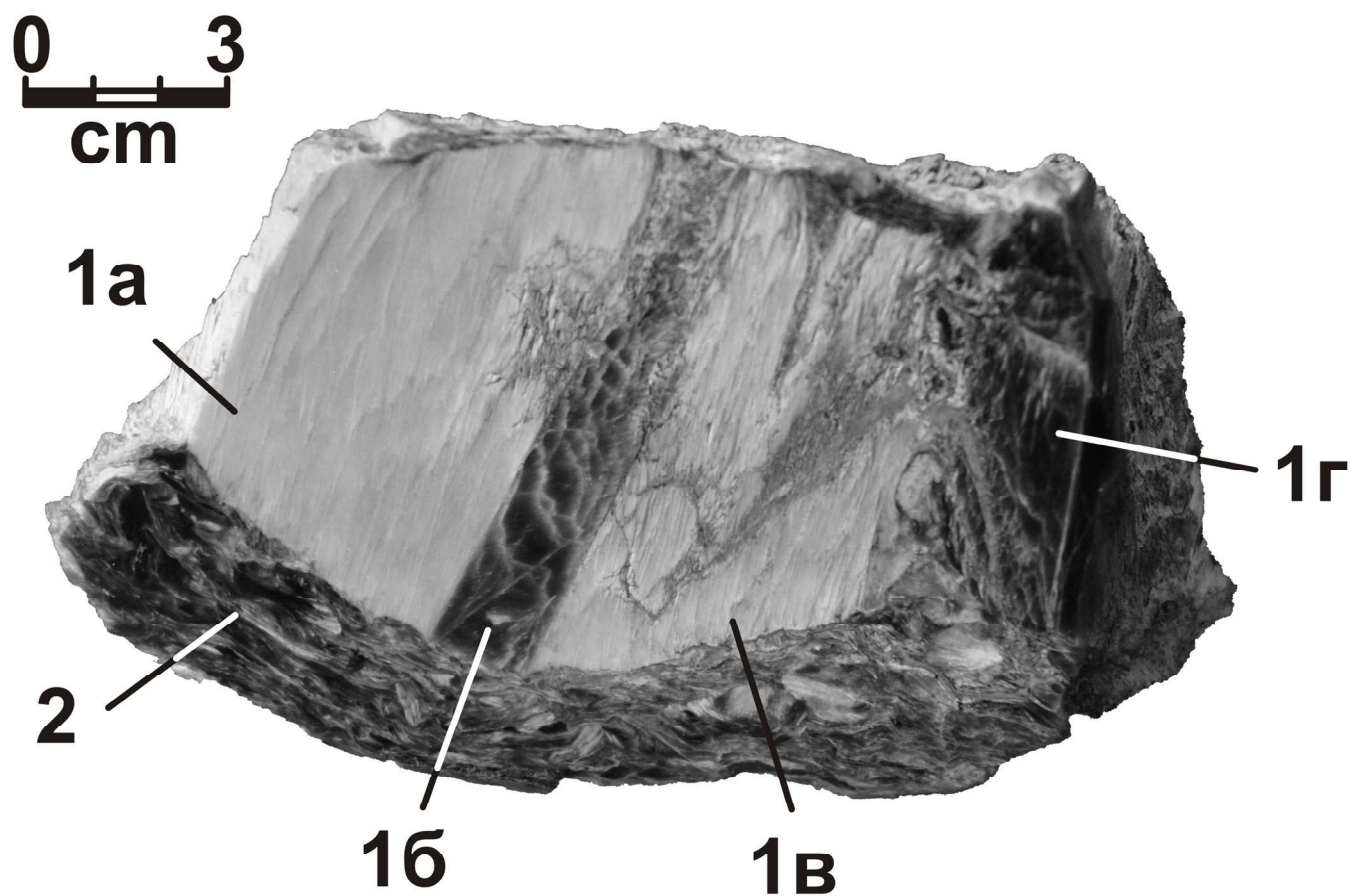


Рис. 1. Полированная сторона образца с двумя «генерациями» чароита: 1а, 1б, 1в, 1г – ранняя «блоковая» «генерация», 2 – «сланцевато-плотчатая» «генерация» чароита

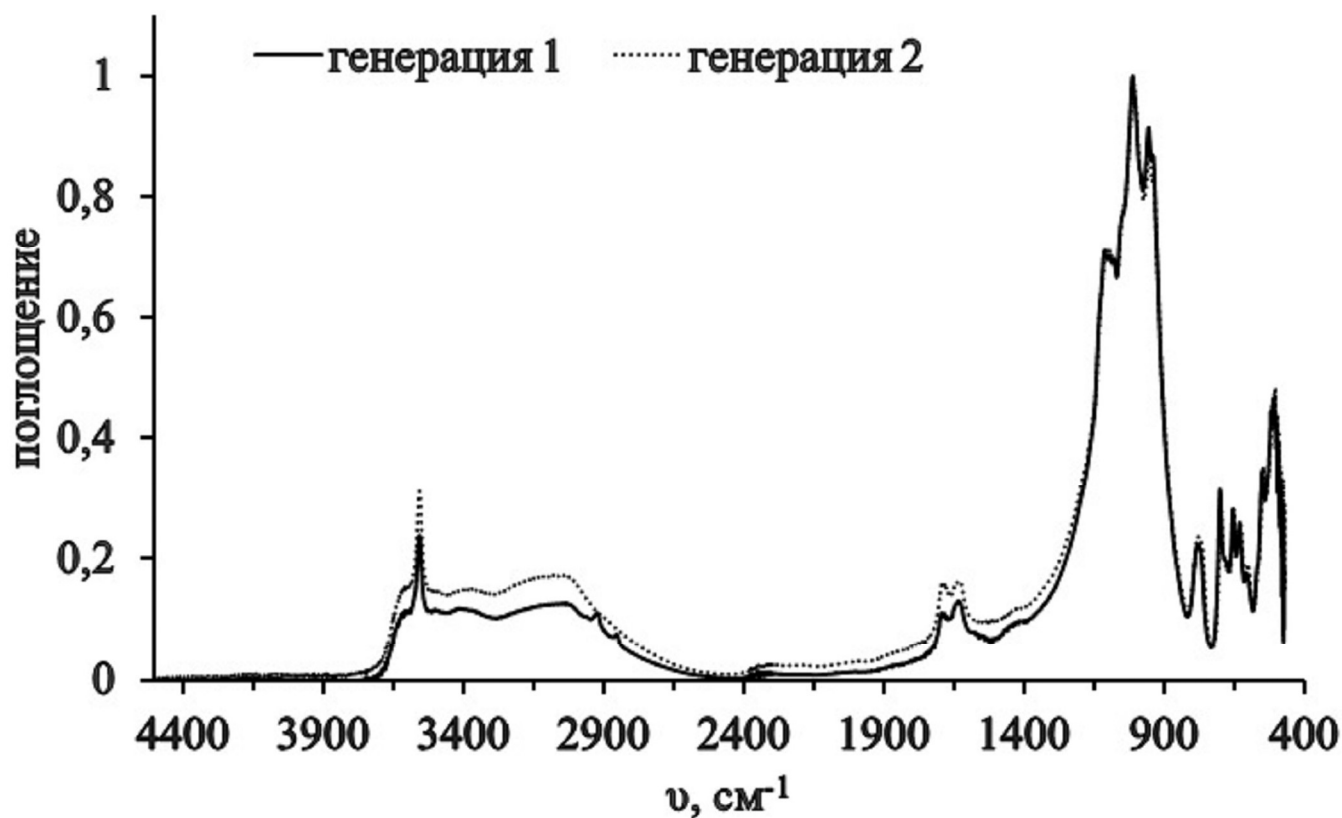


Рис. 2. ИК-спектр поглощения исследуемых «генераций» чароита

(~93 мас % vs 92 мас %). Потери при прокаливании (ППП) составляют 6.51 и 6.55% для «генераций» 1 и 2, соответственно. В образцах отмечается более низкое относительно [Rozhdestvenskaya et al., 2010] и [Marchuk et al., 2016] содержание Na_2O и K_2O (возможно, вошедшее в ППП).

Согласно [Рождественская, Дриц, 2013], монофазные образцы чароита можно встретить чрезвычайно редко. Помимо двух политипов, «чароит-90» и «чароит-96», в образцах после тщательного отбора остаются примесные фазы, усложняющие порошковую дифракционную картину. Так, в образцах были диагностированы апофиллит и пектолит, при этом в образце 2 отмечается большее их содержание. Для расчетов параметров элементарной ячейки каждой из политипов чароита использовалась программа TOPAS [Bruker, 2008], начальные параметры элементарной ячейки и координаты атомов, необходимые для расчетов, были взяты из [Rozhdestvenskaya et al., 2010] для «чароита-90» и [Rozhdestvenskaya et al., 2011] для «чароит-96». В результате уточнения параметры элементарной ячейки для «блоковой» «генерации» составили для «чароита-90»: $a = 32.05(1)$; $b = 19.67(1)$; $c = 7.16(1)$ Å, $\beta = 90.07(2)^\circ$; $V = 4514(2)$ Å³; для «чароита-96»: $a = 32.20(2)$; $b = 19.67(1)$; $c = 7.24(1)$ Å, $\beta = 94.87(4)^\circ$; $V = 4570(3)$ Å³. Для «сланцевато-плойчатой» «генерации» получены следующие параметры элементарной ячейки для «чароита-90»: $a = 32.08(2)$; $b = 19.68(1)$; $c = 7.16(1)$ Å, $\beta = 90.03(7)^\circ$; $V = 4523(4)$ Å³; для «чароита-96»: $a = 32.19(3)$; $b = 19.67(2)$; $c = 7.25(1)$ Å, $\beta = 94.97(5)^\circ$; $V = 4570(6)$ Å³. Рассчитанное приближенное соотношение фаз «чароит-90» и «чароит-96» в «блоковом» и «сланцевато-плойчатом» чароитах составляет 75 %/25 % и 70 %/30 %, соответственно.

ИК-спектры поглощения таблетки KBr-чароит («генерации» 1 и 2) приведены на рис. 2. В спектре поглощения обоих образцов наблюдаются идентичные полосы в области 485-1150 см⁻¹, связанные с Si-O и M-O колебаниями (где M – катионы в полиэдрических позициях). Широкие полосы в области 3000-3700 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями молекул H₂O, а узкий пик при 3549 см⁻¹ – OH-групп. Две полосы в области 1614 и 1710 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями H₂O. В целом, в положении и конфигурации полос в области частот H₂O- и OH-колебаний обоих образцов отмечается полная аналогия, однако присутствуют небольшие различия в их интенсивностях. Полученный результат указывает на повышенное содержание воды и OH-групп в чароите, относящемся ко второй, «сланцевато-плойчатой» «генерации».

Таким образом, по текстурно-структурным особенностям в исследуемом образце выделяются две «генерации» чароита, близкие по структурным особенностям и химическому составу. Однако, процессы образования ранней «генерации» происходили с низкой скоростью изменения температурного градиента, что привело к кристаллизации длинных параллельно-шестоватых волокон, формирующие блоковые агрегаты чароита. Остаточная минералообразующая среда, по-видимому, содержала большее количество водного флюида и примесей, приведшей к кристаллизации поздней генерации «сланцевато-плойчатого» чароита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-936.2019.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Е.И. Чароит. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2008. 140 с.
2. Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А., Кузнецова Н.Н. Чароит – новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень // ЗВМО. 1978. 107. 1. С. 94-100.
3. Рождественская И.В., Дриц В.А. Особенности порошковой дифракционной картины чароита // ЗРМО. 2013. 142. 4. С. 101-112.
4. Bruker AXS. Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data (User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) 2008.
5. Marchuk M.V., Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Sokolova T.S., Danilov B.S., Gladkochub D.P. Charoite. Experimental studies // Geodynamic and Tectonophysics. 2016. 7. 1. P. 105-118.
6. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Merlino S. Essential features of the polytypic charoite-96 structure compared to charoite-90 // Mineralogical Magazine. 2011. 75. 6. P. 2833-2846.
7. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A., Weirich T. The structure of charoite, (K,Sr,Ba,Mn)₁₅·₁₆(Ca,Na)₃₂[Si₇₀(O,OH₁₈₀)](OH,F)₄·nH₂O, solved by conventional and automated electron diffraction // Mineralogical Magazine. 2010. 74. 1. P. 159-177.